

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Геологический факультет

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

КУРСОВАЯ РАБОТА

**«Выращивание кристаллов гексацианоферрата(III) калия при воздействии
электромагнитного излучения с различными длинами волн»**

студент 1 курса гр. 112

Тимашов Даниил

Научные руководители:

к. х. н., доцент Гурбанова О.А.

Заведующий кафедрой д.х.н член-корр. РАН

Еремин Н.Н.

Москва

2024

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Введение</i>	3
<i>Литературный обзор</i>	4
<i>Экспериментальная часть</i>	6
Расчет растворимости	6
Приготовление раствора	7
Техника эксперимента.....	7
Измерение граней кристаллов с помощью гониометра ГД-1.....	8
Результаты измерений φ и ρ	10
Обработка результатов.....	13
<i>Заключение</i>	15
<i>Список литературы</i>	16

Введение:

В десятилетие науки и технологий особо важным стоит вопрос поиска новых материалов, методов выращивания и получения ранее изученных веществ с целью ускорения, удешевления и упрощения процесса их роста. Очень часто требуется получить монокристаллы, ориентированные по тому или иному направлению, поэтому влиянию на морфологию кристаллов различных факторов, таких как температура и давление, примеси постороннего вещества, концентрация раствора, концентрационные потоки уделяется особое внимание. Также существует ряд менее изученных воздействий на итоговый габитус кристаллов, таких как влияние электромагнитного излучения, магнитного поля, механическая вибрация и другие.

Цель исследования: изучение влияния воздействия электромагнитных волн в диапазоне ультрафиолетового и видимого света в процессе роста кристаллов на морфологию кристаллов

Предмет исследования: $K_3[Fe(CN)_6]$

Актуальность исследования заключается в малой изученности факторов, влияющих на рост гексацианоферрата(III) калия, используемого в сфере лакокрасочной промышленности для производства синей краски, являющегося электролитом в хемотронных приборах и частью электролита в гальванопластике, используемого в почвоведении для определения оглеения. Кристаллы красной кровяной соли быстро растут из водных растворов вследствие высокого показателя растворимости, они склоны к образованию монокристаллов, исходный материал является вполне доступными для приобретения в химических магазинах, и поэтому пользуются большим интересом среди любителей ростовиков.

За помощь при выполнении данной работ выражаю благодарность:

За предоставленное оборудования выражаем благодарность дхн внс Шванской Ларисе Викторовне,

За научные консультации кхн внс Марченко Екатерина Игоревна,

За помощь в работе с гониометром кхн доценту Ереминой Татьяне Александровне,

За съемку на монокристалльном дифрактометре кхн внс Ксенафонтова Дмитрия Александровича.

И всей кафедре кристаллографии и кристаллохимии за поддержку.

Электромагнитное излучение (ЭМИ) состоит из волн электромагнитного (ЭМ) поля, которые распространяются в пространстве и несут импульс и электромагнитную энергию. Типы ЭМИ включают радиоволны, микроволны, инфракрасный, видимый свет, ультрафиолет, рентгеновские лучи и гамма-лучи, все из которых являются частью электромагнитного спектра (рис.1).

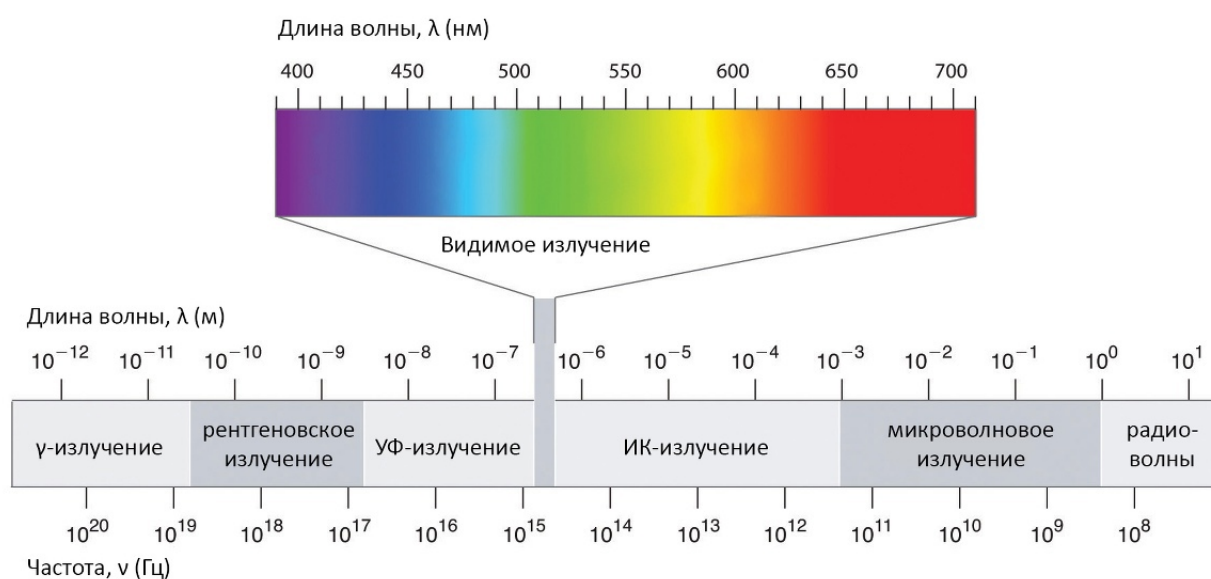


Рис.1. Спектр электромагнитных излучений.

Для изучения возможного воздействия ЭМИ на рост кристаллов и их морфологию был выбран диапазон волн видимого и ультрафиолетового излучения. Ультрафиолетовое излучение (ультрафиолетовые лучи, УФ-излучение) — электромагнитное излучение, занимающее спектральный диапазон между видимым и рентгеновским излучениями. Длины волн УФ-излучения лежат в интервале λ от 10 до 380 нм. Стоит отметить, что оконные стекла полностью поглощают UVB – волны длиной $\lambda = 280 - 315$ нм, относящиеся к жесткому УФ-излучению.

Длина волн диапазона видимого света лежит в интервале λ от 370 до 780 нм. При прохождении через двойное стекло поток света испытывает потерю в интенсивности света до 0,2 солнца, по сравнению с максимальным в солнечный день - 1 солнце = 100 мВт/см^2 . В отсутствии солнца мощность потока составляет около $0,01 \text{ мВт/см}^2$

Эффект влияния электромагнитных волн был замечен на гибридных кристаллах, тонкой плёнке перовскита, подвергавшейся световому (термическому) отжигу с целью контроля образования зародышей и роста кристалла. Высокоточное фотонное спекание упрощает экспериментальную основу, необходимую для процесса кристаллизации перовскита. (<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/cs/d0cs01272f>).

Также подобный эффект был замечен на росте кристаллов белка, которые под действием фемтосекундной лазерной абляции показывают более быстрые темпы роста без потери в качестве. Более того, такой метод роста позволяет более детально контролировать размер и форму итогового кристалла. (<https://sci-hub.ru/10.1038/nphoton.2016.202>

Экспериментальная часть:

Расчет растворимости $K_3[Fe(CN)_6]$.

Кристаллы $K_3[Fe(CN)_6]$ выращивают в водных растворах при нормальных РТ-условиях.

В работе рассматривается рост кристаллов из насыщенного раствора, полученного при температуре близкой к температуре кипения, однако следует сказать, что температура раствора при растворении постоянна и изменяется лишь после завершения процесса растворения. Поддержка тепла, реализуемая с помощью водяной бани, нужна с целью возместить потерю энергии, наблюдаемую при гидролизе. Растворимость $K_3[Fe(CN)_6]$ при $T=373\text{ К}$ взята из экспериментальных данных . рис.2

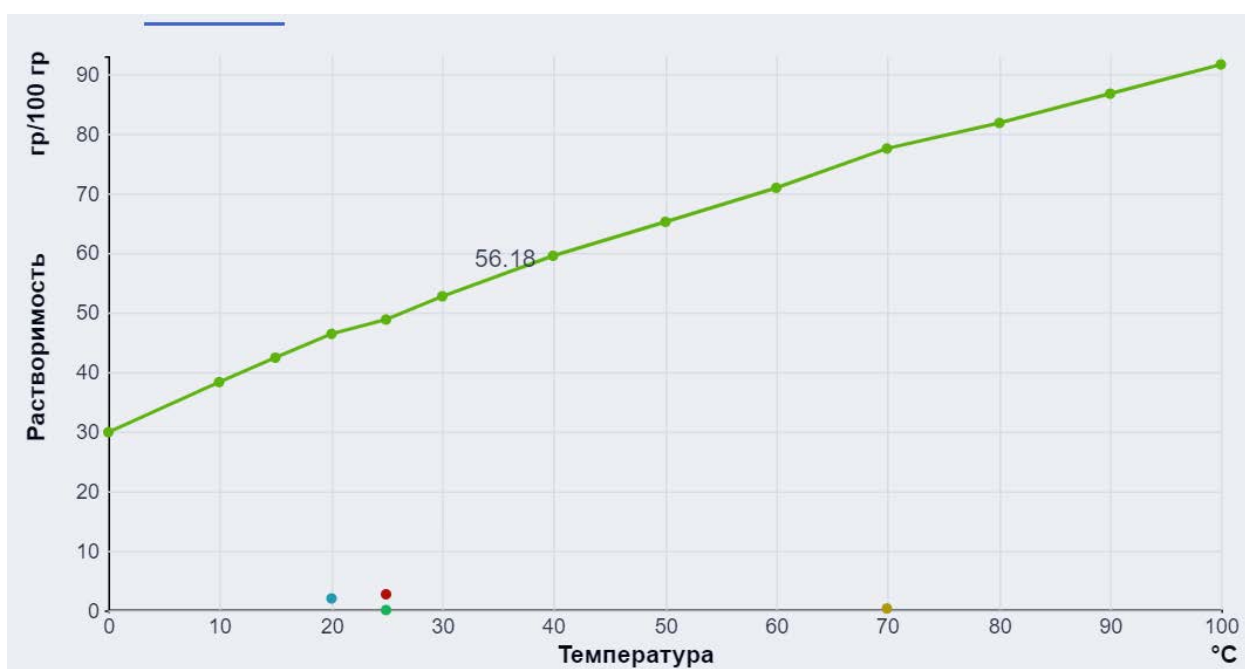


Рис.2 График зависимости растворимости $K_3[Fe(CN)_6]$ от температуры

Ориентируясь на график раствор должен быть следующей пропорции: на 100 мл воды приходится 91,6 гр $K_3[Fe(CN)_6]$. Для эксперимента использовалась дистиллированная вода и чистый для анализа (чда) $K_3[Fe(CN)_6]$ с процентным содержанием соли более 99 процентов.

Приготовление раствора:



рис. 3. Аналитические весы AND HR – 250AZG

Навеска $K_3[Fe(CN)_6]$ производилась с помощью аналитических весов AND HR – 250AZG (рис. 3).

Затем соль добавляли в необходимое количество воды температуры кипения и грели на водяной бане, непрерывно помешивая, до полного растворения вещества.

Техника эксперимента.

Раствор разделяли на три равные части и переливали в чашки Петри, из которых:

- 1) Остаётся при обычном дневном свете и комнатной температуре $25^{\circ}C$
- 2) Помещается в тёмное пространство без доступа света, температура окружающей среды $36^{\circ}C$
- 3) Помещается под УФ-лампой с длиной волны излучения равной $\lambda = 350$ нм, температура окружающей среды $36^{\circ}C$.

При помещении раствора под лампу окружающее пространство в контейнере нагревалось до $36^{\circ}C$. Для создания одинаковых температурных условий опытов в контейнер с лампой также помещалась вторая чашка Петри, обернутая в

светонепроницаемую бумагу. Таким образом опыты были проведены при температуре 36°C и воздействии (или отсутствии воздействия) заданного ЭМИ, и при 25°C и дневном свете в комнате с двойным стеклом. Температура контролировалась при помощи ртутного термометра для химических лабораторий с диапазоном измерений от 0 до 300 . Рис.4



рис.4 Термометр, использующийся для температуры в контейнере.

В таком состоянии раствор находился 10 часов, после чего остатки раствора выливали, и полученные кристаллы анализировали.

Измерение граней кристаллов с помощью гониометра ГД-1.

Для установления простых форм полученных кристаллов и оценки степени их развитости были произведены измерения на гониометре.

Гониометр – измерительный прибор для высокоточного измерения углов между гранями. Использует сферические координаты θ и ϕ граней.

Двукружный отражательный гониометр ГД-1 (рис.5) позволяет определить обе сферические координаты граней кристалла

Компоненты ГД-1:

- 1) Узел фиксирующая ось ρ прибора
- 2) Узел, фиксирующая ось ϕ прибора
- 3) Осветительная система
- 4) «Приёмное» устройство отражения

5) Лимбы осей ϕ и ρ

6) Узлы:

- Треножник
- Коллиматор(осветитель)
- Зрительная труба («приёмное» устройство)
- Окуляр отсчётного микроскопа
- Алидада



Рис.5. Двукружный отражательный гониометр ГД-1.

Кристалл крепится на кристаллодержатель, который, в свою очередь, помещается на гониометрическую головку – приспособление для центрировки и юстировки кристалла

Место нуля (МО) прибора определено заранее. Далее проводится юстировка и центрировка кристаллов.

- 1)
- 2)
- 3)
- 4)

5)

7)

8)

9)

10)

11)

12)

-
-
-
-
-

Юстировка - операция совмещения кристаллографической оси кристалла с осью ϕ прибора

Проводится с помощью юстировочных винтов, приводящие в действие салазки вращательного движения. Один из винтов устанавливается вертикально, запоминается положение кристалла, затем он поворачивается на 180 градусов. Далее юстировочным винтом выводится ось кристалла на горизонтальную составляющую креста нитей.

Центрировка – операция совмещения центра кристалла с горизонтальной осью прибора

Проводится с помощью центрировочных винтов, приводящих в действие салазки с поступательным движением. 1-ое положение (один из винтов сверху) запоминают, 2-ое положение (поворот вокруг оси ϕ на 180 градусов) запоминают затем винтом,

расположенным вертикально, перемещают кристалл на половину расстояния между положениям

После центрировки и юстировки кристалла, можно приступить к измерению с двух сторон..

Из массы полученных кристаллов, из каждой чашки Петри отбирались 1-3 наиболее подходящих по критериям гониометра образца

Критерии отбора по [ссылка на Дорохову]:

- 1) Кристаллы имеют размер 2-3 мм
- 2) Грани очищены от зародышей и налёта
- 3) Грани чёткие, нет шероховатостей и разломов

После отбора образцов они помещаются на кристаллодержатель (кристаллоносец) и затем на гониометрическую головку прибора ZGD. Процесс съёмки сферических координат кристаллов заключается в следующем: грань выводится в максимально отражающее свет положение, после чего осуществляется переход к телескопической системе наблюдения и фиксируется специальный сигнал – мальтийский крест в данной работе. Показания на двух градуированных шкалах в этом положении и есть φ и ρ данной грани.

Каждая грань записывает в формате:

- Координаты φ и ρ
- Описание
- Зарисовка
- Степень блеска

Результаты измерений φ и ρ .

Таблица 1. Измеренные φ и ρ для кристаллов, полученных в разных условиях (некоторые кристаллы).

1. Экспериментальные гониометрические данные для кристаллов, выросших в присутствии электромагнитного излучения с длиной волны $\lambda=350\text{нм}$

ρ	φ	ρ	φ	ρ	φ
54,05	307,5	54,20	194,50	52	160,5
	128,5		272,05		336,5

64,340	179,50	77,30	15,30	66,50	105,05
	257,20		92,55		206,40
	359,20	44,3	321,50		283,40
	76,45		141,40		28,0
90	179,50			90	207
	0				27,15
0	-	0	-		

2. Экспериментальные гониометрические данные для кристаллов, выросших без доступа электромагнитных волн видимого света и УФ диапазона

ρ	φ	ρ	φ
52,4	227,2	54,10	168,30
	96,40		271,02
78,20	146,10		348,30
	224,10	77,40	314,22
	324,5		32,20
		90	264,10
0	-	0	-

3. Экспериментальные гониометрические данные для кристаллов, выросших в присутствии электромагнитных волн видимого света, пройденных через двойное стекло

ρ	φ	ρ	φ
53,40	157,10	52,5	130,15
	236,35		309,40
	342,47	45,55	0,15
	55,10		0,180
78,30	337,57	64,50	259,1
	54,45		0,10
	156,55		78,,40
	237,0		180,40
90,0	105,05	77,50	259,20
	285,05		79,0
	157,30	90,0	130
0	-		309,40
			180,30

После проведения измерений (таб.1), были построены гномостереографические проекции кристаллов на кальке и проведена обработка результатов.

При построении проекций граней по их гониометрическим измерениям было замечено, что ряд кристаллов обладают псевдоромбической симметрией и было высказано предположение, что кристаллы могут являться двойниками. Чтобы определить наличие

или отсутствие двойникования была проверка параметров элементарной ячейки кристаллов на монокристалльном дифрактометре.

Рентгеновская кристаллография - это экспериментальная наука, определяющая атомную и молекулярную структуру кристалла, при которой кристаллическая структура заставляет пучок падающих рентгеновских лучей дифрагировать во многих определенных направлениях. Измеряя углы и интенсивности этих дифрагированных лучей, кристаллограф может получить трехмерную картину плотности электронов внутри кристалла. По этой электронной плотности можно определить положения атомов в кристалле, а также их химические связи и другую информацию. Рентгеновское излучение – это электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением с длиной волны от 80 до 10^{-5} Нм.

Съемка производилась на монокристалльный дифрактометре Xcalibur (рис.6):



Рис.6 дифрактометр Xcalibur, общий вид

Предназначен для проведения дифракционных экспериментов с монокристаллами неорганических соединений. Прибор оснащен приставками для экспериментов при высоких и низких температурах. Получаемые экспериментальные данные используются для определения атомной структуры кристаллов (параметров элементарной ячейки, пространственной симметрии, позиционных параметров атомов, параметров тепловых колебаний атомов)

Точность установки углов 0,005-0,01 градуса

На предварительном эксперименте на рентгенограмме не было замечено «двоящихся пятен», и определены следующие параметры:

$a=6,988(13)\text{Å}$, $b=10.50(3)\text{Å}$, $c=8.368(17)\text{Å}$, $\alpha=90,00(02)$, $\beta=108,00(02)$, $\gamma=90,05(05)$,

что согласуется с литературными данными.

Обработка результатов.

После построения гномостереографических проекций, для всех кристаллов произведены следующие элементы обработки результатов:

1. по полученным проекциям определено положение плоскости.
2. сгруппированы, усреднены и сведены в один сектор значения φ и ρ граней.
3. произведено индентирование полученных простых форм
4. рассчитаны φ и ρ положения грани (111).
5. с помощью программы Share построены идеализированные формы кристаллов.

Погрешность измерений составила около 1 градуса. Такая величина связана с низким качеством граней и, как следствие, телескопический сигнал «мальтийский крест» наблюдался для малого количества граней с небольшой оценкой качества (1-2)

Положение грани (111) рассчитано по формулам, приведенным в [1] и составило $\varphi = 62,71$ и $\rho = 38,8$, что в целом, согласуется с результатами измерений.

Определены следующие простые формы для кристаллов, выросших без доступа электромагнитных волн видимого света и УФ диапазона

Пинакоид 100
Ромбические призма 111
Ромбическая призма 011

Степень развития простых форм для кристаллов, выросших в присутствии электромагнитного излучения с длиной волны $\lambda=350\text{нм}$:

Пинакоид 100
Пинакоид 010
Ромбические призма 111
Ромбическая призма 011

Грани имеют «многореберную структуру»(рис.7) что может быть связано развитием граней с большими индексами около грани (111)

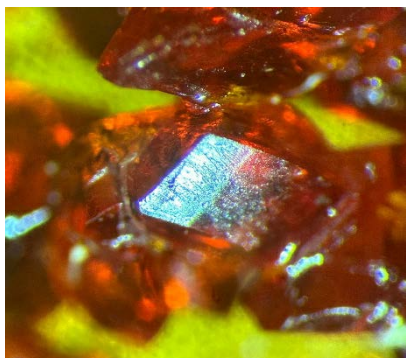
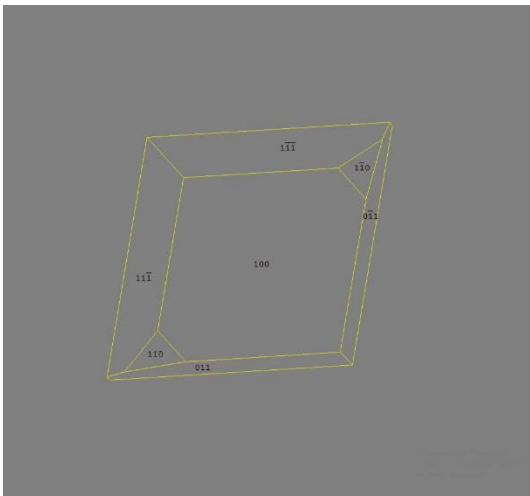
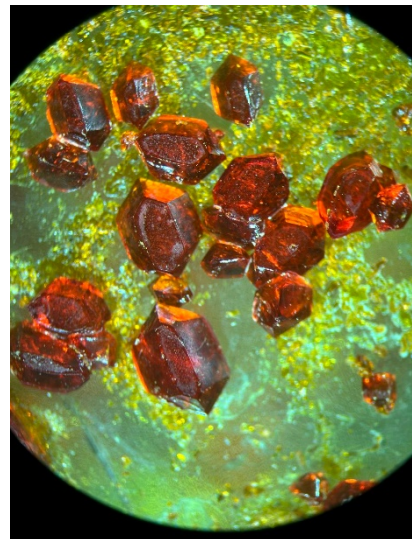
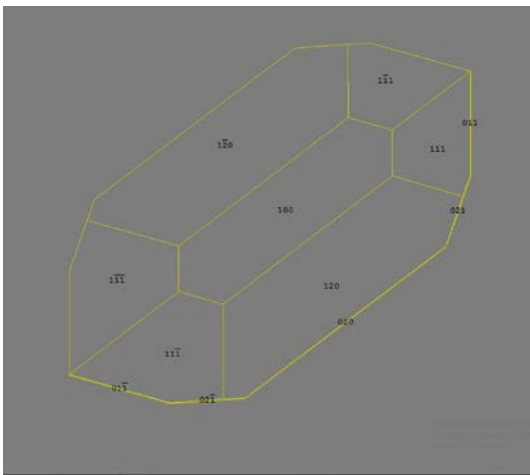


Рис. 7. Грань кристалла (111)

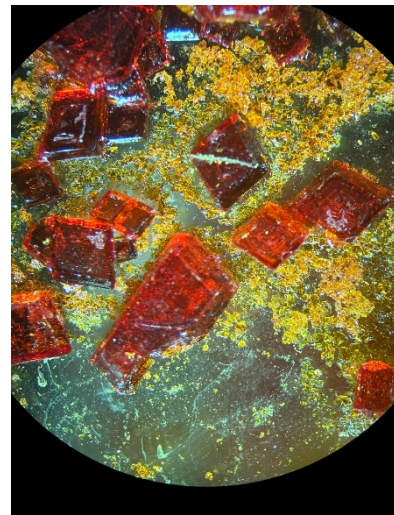
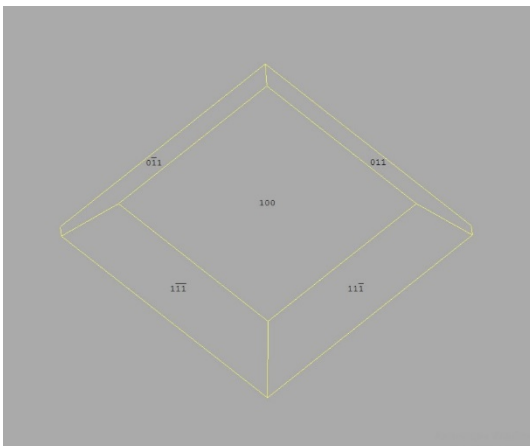


Кристаллы, выросших в

присутствии электромагнитных волн видимого света



Кристаллы, выросших в присутствии электромагнитного излучения с длиной волны $\lambda=350\text{nm}$



Кристаллы, выросших без доступа электромагнитных волн видимого света и УФ диапазона

Простые формы для кристаллов, выросших в присутствии электромагнитных волн видимого света

Пинакоид 100

Ромбические призма 111

Ромбическая призма 011

Ромбическая призма 110

Оценивая общее количество образовавшихся кристаллов, наблюдалась определенная закономерность: в полной изоляции от дневного и ультрафиолетового света образуется наименьшее количество кристаллов, в одном из опытов они не образовывались вовсе.

Результаты работы:

Проведены опыты по выращиванию кристаллов $K_3[Fe(CN)_6]$ без доступа электромагнитных волн видимого света и УФ диапазона, в присутствии электромагнитных волн видимого света, в присутствии электромагнитных УФ диапазона 350нм.

Кристаллы, полученные в присутствии электромагнитных УФ диапазона 350нм, имеют наибольшие темпы роста, а полученные без доступа электромагнитных волн видимого света и УФ диапазона, наименьшие.

Развитость простых форм наблюдается наибольшей у в присутствии электромагнитных УФ диапазона 350нм, имея при этом наибольшую дефектность граней.

Наибольшее количество кристаллов образуется в присутствии электромагнитных волн видимого света

Литература:

1. Дорохова Г.И., Каплунник Л.Н. Морфометрия кристаллов. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1986. 122 с.
2. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография (в четырёх томах). Том 3. Образование кристаллов. – М.: Изд-во Наука, 1980. 410 с.
3. John S. Walker. Electromagnetic phenomena in crystal growth // *Mechanics for a New Millennium*. 2001. 211–224. DOI:10.1007/0-306-46956-1_14
4. Figgis, B.N., Skelton, B.W., White, A.H. Crystal structures of the simple monoclinic and orthorhombic polytypes of tripotassium hexacyanoferrate(III) // *Australian Journal of Chemistry*. 1978. 31. 1195 – 1199. DOI:10.1107/S2056989019002706
5. Семенова О. Р. Кристаллофизика. – Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Электрон. дан. Пермь. 2019. 179 с.
6. Sandy Sánchez, Lukas Pfeifer, Nikolaos Vlachopoulos, Anders Hagfeldt. Rapid hybrid perovskite film crystallization from solution // *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50, 7108-7131. DOI: 10.1039/D0CS01272F
7. Andrew J. Alexander. Making light work of crystal growth // *NATURE PHOTONICS*. VOL 10. 2016. 694 -695. DOI:10.1038/nphoton.2016.208
8. Yusuke Tominaga, Mihoko Maruyama¹, Masashi Yoshimura, Haruhiko Koizumi, Masaru Tachibana and others. Promotion of protein crystal growth by actively switching crystal growth mode via femtosecond laser ablation // *NATURE PHOTONICS*. 2016. 1 – 5. DOI:10.1038/nphoton.2016.202
9. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю. О., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов —2-е изд. Перераб. и доп.— Л.: Недра, 1983. — 200 с
10. Gao Qiana, Xiaoli Yua, Zhi Li. Experimental investigation of a U-tube thermocell under various Fe(CN)₆³⁻/4⁻ concentration // *Energy Conversion and Management* 2017. 2020. DOI:10.1016/j.enconman.2020.113005